

Studies on metabolites of the Sargassaceae and Dictyotaceae brown algae

著者	Oinuma Midori
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(B), no. 466, 1988. 7. 31
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/2241/5083

氏 名 (本 籍)	生 ^{おい} 沼 ^{ぬま} みどり (茨 城 県)				
学 位 の 種 類	理 学 博 士				
学 位 記 番 号	博 乙 第 466 号				
学位授与年月日	昭和63年 7 月 31 日				
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当				
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科				
学 位 論 文 題 目	Studies on metabolites of the Sargassaceae and Dictyotaceae brown algae (ホンダワラ科及びアミジグサ科海藻の代謝産物の研究)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	柿 澤	寛	
副 査	筑波大学教授	工学博士	安 藤	亘	
副 査	筑波大学教授	理学博士	原 田	馨	
副 査	筑波大学教授	工学博士	古 川 尚	道	

論 文 の 要 旨

海洋生物は陸上生物とは著しくことなる環境で生育しているため、代謝産物の化学構造も陸上生物とは異なることが予想される。陸上生物の成分については多くの研究がなされてきたが、海洋生物については殆ど研究がなされていない。この論文は褐藻の代謝産物の化学構造について研究した結果に関するものである。

I. ホンダワラ科海藻の成分

千葉県小湊の海で採集した15種のホンダワラ科ホンダワラ属の海藻の成分検索を行い21種の新化合物を単離し、各種スペクトル及び化学反応によってそれらの化学構造を決定した。ノコギリモクから単離した3種の新化合物はいずれもベンゾキノンにジテルペンであるファルネソール残基が結合した骨格をもち側鎖のメチルが酸化された構造を有していた。ヨレモクから単離された8種の新物質も同様な基本骨格を有していたが、主鎖が酸化されており、この海藻のクレヌラ幼虫誘引物質と類似の構造をもっていた。トゲモクから得られた8種の物質は、これらとは異なり炭素原子18個からなる鎖状のケトン及びケトアルコールであったが、生合成的には前記プレニルキノンからキノン部分が酸化的に脱離することによって生成したと考えられる。

II. アミジグサ科海藻の成分

本州及び沖縄の沿岸海域で採集したアミジグサ科に属する2種の海藻サナダグサ及びアミジグサ

から22種のジテルペンを単離し構造を決定した。サナダグサから得られたサナダオールと名付けられたジテルペンは天然有機化合物としては全く新奇のビシクロ [4.3.1] デカン骨格を有していることが明らかになり、さらにジテルペンアルデヒド・ジクチオジエールに Lewis 酸を作用させることによって、この骨格を合成することが出来ることを見いだした。アセチルコリアセノンおよびイソアセチルコリアセノンと名付けられた物質はビシクロ [7.2.0] ウンデカンの基本骨格に天然有機化合物としてはもちろん、有機化学的にも特異なシクロブテノンが結合した構造を有することが明らかになった。この部分構造が存在するため9員環の反対側のオレフィン結合は容易に空気酸化を受けてエポキシドを形成する。この酸化物について、NOE 及びデカップリングの手法を用い核磁気共鳴スペクトルを詳細に検討することにより、立体配座を含め全構造が明らかにされた。またゲルマクラン骨格をもつジテルペンは、変動し易い立体配座を有していたが、スペクトルの温度変化からその動的挙動を追求し、さらに分子動力学的な方法によって解析することにより二種の立体配座の平衡状態になることを明らかにした。パキアルデヒド及びノルジクチオタライドは19個の炭素原子を持つノルジテルペノイドでいずれも9員環を有していた。構造の明らかになったジテルペン類は、8種の基本骨格に分類されるが、これらの物質の生合成的な相互関係も明らかにされた。

審 査 の 要 旨

海藻類は陸上植物とは独立に進化し、また生育している環境も著しく異なるため、その代謝産物の化学構造も異なることが予想される。著者は本州沿岸海域に生育する15種のホンダワラ科海藻のテルペン性成分について詳細に研究し、これらの海藻の多くが共通してゲラニルゲラニルフェノールの基本骨格を有するが、種毎に特有の構造を有する一群の物質を含有していることを明らかにしている。またアミジグサ科の褐藻サナダグサおよびアミジグサから30数種のジテルペノイドを単離し、各種のスペクトル及び化学反応などによりその構造を明らかにした結果、i) 陸上植物に存在しない全く新しいタイプの物質が存在すること、ii) ジテルペンに属する物質でありながら、陸上植物のセスキテルペンの代謝経路に類似の反応によって、生合成されたと考えられる物質の存在すること、iii) 有機化学的に特異な構造を有する物質が含まれていること、などが明らかになった。これらの研究は天然物化学ならびに物質進化の研究の発展に寄与するものと評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。